

534,212

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)

PCT

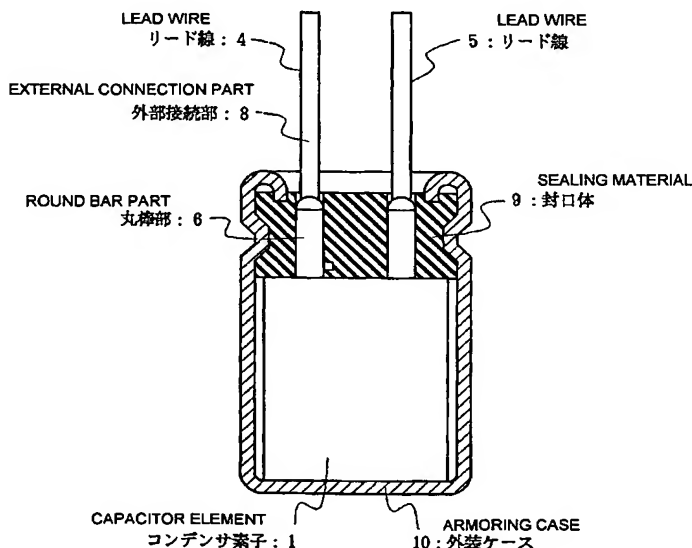
(10) 国際公開番号
WO 2004/042758 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 9/035, 9/02, 9/04, 9/10 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ケミコン株式会社 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/JP]; 〒198-8501 東京都 青梅市 東青梅 1 丁目 1 6 7 番地の 1 Tokyo (JP). 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都 港区 芝五丁目 3 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014217
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 7 日 (07.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | | |
|----------------|-------------------------------|----|--|
| 特願 2002-326019 | 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002) | JP | (72) 発明者; および |
| 特願 2002-326028 | 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002) | JP | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小澤 正 (OZAWA, Masashi) [JP/JP]; 〒198-8501 東京都 青梅市 東青梅 1 丁目 1 6 7 番地の 1 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 武田 政幸 (TAKEDA, Masayuki) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県 稲敷郡阿見町 中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 宇恵 誠 (UE, Makoto) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県 稲敷郡阿見 |
| 特願 2002-326718 | 2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002) | JP | |
| 特願 2002-326720 | 2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002) | JP | |

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電解コンデンサ



(57) Abstract: An electrolytic capacitor exhibiting low impedance performance and high voltage proof on the order of 100 V and excelling in moisture proof and high-temperature durability performance. An electrolyte containing an aluminum tetrafluoride salt is employed, and as a separator, use is made of a separator of thermally stable synthetic resin, such as polyester, polypropylene, polyethylene, polyamide, vinylon or rayon, or a mixed paper containing glass fibers. Thus, low impedance performance and high voltage proof can be exhibited, and the moisture proof and high-temperature durability performance can be satisfactory.

(57) 要約: 低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電圧特性を有し、耐湿性、高温寿命特性も良質な電解コンデンサを提供する。四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いるとともに、セパレータとしてポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ビニロン、レーヨンなどの耐熱性合成樹脂からなるセパレータまたはガラス繊維を含む混

[続葉有]

WO 2004/042758 A1



町 中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

(74) 代理人: 浜田 治雄 (HAMADA, Haruo); 〒107-0062 東京都 港区 南青山 3 丁目 4 番 1 2 号 知恵の館 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

電解コンデンサ

5 技術分野

この発明は電解コンデンサ、特に、低インピーダンス特性、および高耐電圧特性を有する電解コンデンサに関する。

背景技術

- 10 電解コンデンサは、一般的には図1に示すような構造からなる。すなわち、帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箔2と、エッチング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箔3とを、マニラ紙等からなるセパレータ11を介して巻回してコンデンサ素子15を形成する。そして、このコンデンサ素子1は、電解コンデンサ駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケース10に収納する。外装ケース10の開口部には弾性ゴムからなる封口体9を装着し、絞り加工により外装ケース10を密封している。
- 20 陽極電極箔2、陰極電極箔3には、図2に示すように、それぞれ両極の電極を外部に引き出すための電極引出し手段であるリード線4、5がステッチ、超音波溶接等の手段により接続されている。それぞれの電極引出し手段であるリード線4、5は、アルミニウムからなる丸棒部6と、両極電極箔2、3に当接する接続部7からなり、さらに丸棒部6の先端には、半田付け可能な金属からなる外部接続部8が25 溶接等の手段で固着されている。

ここで、コンデンサ素子に含浸される高電導率を有する電解コンデンサ駆動用の

電解液として、 γ -ブチロラク톤を主溶媒とし、溶質として環状アミジン化合物を四級化したカチオンであるイミダゾリニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを、カチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩を溶解させたものが用いられている。（特開平０８－３２１４４０号公報及び特開平０８－３２１４４
5 1号公報参照）。

しかしながら、近年、電子情報機器はデジタル化され、さらにこれらの電子情報機器の心臓部であるマイクロプロセッサの駆動周波数の高速化が進んでいる。これに伴って、周辺回路の電子部品の消費電力の増大化が進み、それに伴うリップル電流の増大化が著しく、この回路に用いる電解コンデンサには、低インピーダンス特
10 性が要求される。

また、特に車載の分野では、自動車性能の高機能化に伴って、前述の低インピーダンス特性に対する要求が高い。ところで、車載用回路の駆動電圧は１４Ｖであるが、消費電力の増大にともなって４２Ｖへと進展しつつあり、このような駆動電圧に対応するには電解コンデンサの耐電圧特性は２８Ｖ、８４Ｖ以上が必要である。

さらに、この分野では高温使用の要求があり、電解コンデンサには高温寿命特性が
15 要求される。

ところが、前記の電解コンデンサでは、このような低インピーダンス特性に対応することができず、また、耐電圧も３０Ｖが限界で、２８Ｖには対応できるものの、８４Ｖ以上というような高耐電圧の要求には答えることができなかった。また、こ
20 のような電解コンデンサにも半導体と同様の耐湿性が求められるようになっているが、前記の電解コンデンサは耐湿性も低いという問題点があった。

そこで、本発明は、低インピーダンス特性を有し、さらに１００Ｖ級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性、耐湿性も良好な電解コンデンサを提供することを目的とする。

25 発明の開示

本発明の第一の電解コンデンサは、陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケースの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ前記セパレータとして耐熱性合成樹脂またはガラス繊維を含む混抄紙からなるセパレータを用いたことを特徴としている。

図面の簡単な説明

図 1 は電解コンデンサの構造を示す内部断面図であり、図 2 はコンデンサ素子の構造を示す分解斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

アルミニウム電解コンデンサの構造は図 1、図 2 に示すように、従来と同じ構造をとっている。コンデンサ素子 1 は陽極電極箔 2 と、陰極電極箔 3 をセパレータ 1 を介して巻回して形成する。また図 2 に示すように陽極電極箔 2、陰極電極箔 3 には陽極引出し手段及び陰極引出し手段である、リード線 4、リード線 5 がそれぞれ接続されている。これらのリード線 4、リード線 5 は、それぞれの箔と接続する接続部 7 と接続部 7 と連続した丸棒部 6、及び丸棒部 6 に溶接された外部接続部 8 より構成されている。なお、それぞれの箔とリード線はステッチ法や超音波溶接等により機械的に接続されている。

陽極電極箔 2 は、純度 99% 以上のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、ホウ酸アンモニウムあるいはアジピン酸アンモニウム等の水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子 1 を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース 10 に収納し、外装ケース 10 の開口端部に、リード線 4、5 を導出

する貫通孔を有する封口体 9 を挿入し、さらに外装ケース 10 の端部を加締めることにより電解コンデンサの封口を行う。

そして、本発明においては、前記セパレータとして耐熱性合成樹脂からなるセパレータを用いる。このセパレータとして、織布、不織布、紙、多孔質フィルムをあげることができる。すなわち、ポリエステル、ポリアミド、ビニロン、レーヨン、さらにアラミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンサルファイド、全芳香族ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリ四フッ化エチレン、ポリアミノビスマレイミド、ポリ（エチレンー四フッ化エチレン）、ポリフッ化ビニリデン等から選ばれる高分子の繊維を用いた織布、不織布または紙やこれらの高分子を用いた多孔質フィルムを挙げることができる。そして、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂をバインダーとして用いても良い。ここで、ポリプロピレン、ポリエチレン等は耐熱性が低く、引張強度が低いためコンデンサ素子を巻回することも困難なので好ましくない。

15 本発明に用いる電解コンデンサ用電解液は、四弗化アルミニウム塩を含有している。

四弗化アルミニウム塩は四弗化アルミニウムをアニオン成分とする塩であるが、この塩としてはアンモニウム塩、アミン塩、4級アンモニウム塩、または四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等）があげられる。また、第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジ

メチルジエチルアンモニウム等)、ピリジウム(1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1, 3-ジエチルピリジウム等)が挙げられる。

さらに、四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩においては、カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物(1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-1-メチルイミダゾール、1, 2-ジエチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4(5)-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1, 2-ジメチル-5(4)-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等)、ベンゾイミダゾール化合物(1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール、1-メチル-5(6)-ニトロベンゾイミダゾール等)、2-イミダゾリン環を有する化合物(1-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン等)、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物(1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5等)等である。

本発明の電解液に用いる溶媒としては、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール類(エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアル

コール等)、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等)などが挙げられる。

また、非プロトン性の極性溶媒としては、アミド系(N-メチルホルムアミド、N、
5 N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等)、
ラクトン類(γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン等)、スルホラン系(スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン等
10)、環状アミド系(N-メチル-2-ピロリドン等)、カーボネイト(エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、イソブチレンカーボネイト等)、ニトリル系(アセトニトリル等)、スルホキシド系(ジメチルスルホキシド等)、2-イミダゾリジノン系〔1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ
15 (n-プロピル)-2-イミダゾリジノン等)、1, 3, 4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3, 4-トリメチル-2-イミダゾリジノン等)〕などが代表として、挙げられる。なかでも、 γ -ブチロラクトンを用いるとインピーダンス特性が向上するので好ましく、スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホランを用いると高温特性が向上するので好ましく、エチレングリコールを用いると耐電圧特性が向上するので好ましい。

以上のように、本発明の電解コンデンサは、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、さらに耐熱性合成樹脂からなるセパレータを用いているので、セパレータから電解液への水分の混入が少なく、高温寿命特性が良好である。すなわち、従来のマニラ紙等からなるセ
25 パレータを用いた場合、セパレータから水分が発生し、本発明に用いる電解液と電極箔との反応性が大きくなって寿命特性に影響を与えるが、本発明においてはこの

ような水分の発生を抑制して良好な高温寿命特性を得ることができる。さらに、耐湿特性も良好である。

以上の本発明の第一の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性、耐湿特性も良好である。

- 5 次いで、本発明の第二の電解コンデンサについて説明する。この電解コンデンサは、陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケースの開
- 10 口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ前記セパレータとしてガラス繊維を含む混抄紙を用いたことを特徴としている。

- 電解コンデンサの構成は第一の電解コンデンサと同様であるが、本発明においては、前記セパレータとしてガラス繊維を含む混抄紙を用いる。混抄する繊維としてはマニラ紙、クラフト紙等のパルプ繊維やポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリフッ化エチレン繊維、ポリアミド繊維等の合成繊維を用
- 15 いることができる。ここで、ガラス繊維のみからなるセパレータを用いると、セパレータの厚みが大きくなって、電解コンデンサのインピーダンスが大きくなるので、本発明の電解コンデンサの効果を得ることはできない。

- 以上のように、本発明の電解コンデンサは、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、さらにガラス繊維を含む混抄紙を用いているので、セパレータから電解液への水分の混入が少なく、
- 20 高温寿命特性が良好である。すなわち、従来のマニラ紙等からなるセパレータを用いた場合、セパレータから水分が発生し、本発明に用いる電解液と電極箔との反応性が大きくなって寿命特性に影響を与えるが、本発明においてはこのような水分の発生を抑制して良好な高温寿命特性を得ることができる。さらに、耐湿特性も良好
- 25 である。

以上の本発明の第二の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V

級の高耐電圧特性を有し、耐湿性も良好である。また、高温寿命特性も良好である。

さらに、本発明の第一ないし第二の電解コンデンサにおいて、電極箔として、リン酸処理を施した電極箔を用いる。陽極電極箔、陰極電極箔の片方でも本発明の効果はあるが、両方に用いると両電極箔の劣化が抑制されるので通常は両方に用いる。

- 5 通常高純度のアルミニウム箔に化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施してエッチング箔とするが、本発明の電極箔としては、このエッチング工程での交流エッチングの前処理、中間処理、または後処理にリン酸塩水溶液浸漬処理を行う等によって得たエッチング箔を陰極電極箔として用いる。そして、このエッチング箔もしくはリン酸処理を施していないエッチング箔にリン酸化成を施すか、化成前、
10 中間、または後処理にリン酸浸漬を行った電極箔を陽極電極箔として用いる。

- また、前記の電解コンデンサ用電解液にリン化合物を添加すると本発明の効果は向上する。このリン化合物としては、以下のものを挙げることができる。正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、
15 アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。また、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等のリン酸化合物、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホスフィン酸、ホスフィン酸ブチル等のホスフィン酸化合物が挙げられる。

- 20 さらに、以下のような、縮合リン酸又はこれらの塩をあげることができる。ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸が結合したものである。そして、これらの縮合リン酸の塩として、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができ
25 る。

添加量は0.05～3wt%、好ましくは0.1～2wt%である。

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性はさらに良好である。すなわち、四弗化アルミニウム塩を用い、高温寿命試験を行った場合、電解液中の水分によって電解液と電極箔との反応性が大きくなって特性に影響を与えるが、以上の電解コンデンサはリン酸処理を施した電極箔を用いているので、電解液と電極箔の反応が抑制されて、高温寿命特性はさらに安定する。

また、同様に本発明において、封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いる。過酸化物加硫に用いる加硫剤としてはケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類などを挙げることができる。具体的には、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス-*t*-ブチルパーオキシバレレート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシシルヘキシ-3, *t*-ブチルパーオキシクメン、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンなどを挙げることができる。

以上のような、本発明の電解コンデンサは、封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用い、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、本発明に用いる封口体と電解液が有する良好な高温特性によって高温寿命特性はさらに向上する。

また、従来の四級化環状アミジン化合物においては陰極引き出し手段の近傍で発

生する水酸イオンとの反応による漏液傾向があったが、本発明においては、封口体の貫通孔とリード線間の良好な封止性と本発明に用いる電解液が水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって漏液状態は防止される。

(実施例)

- 5 次 に 第 一 の 発 明 に つ い て 実 施 例 を 示 し て 説 明 す る 。 電 解 コ ン デ ン サ の 構 造 は 従 来 と 同 じ 構 造 を と っ て い る の で 、 図 1 、 図 2 を 参 照 し て 説 明 す る 。 コ ン デ ン サ 素 子 1 は 陽 極 電 極 箔 2 と 陰 極 電 極 箔 3 を セ バ レ ー タ 1 1 を 介 し て 巻 回 し て 形 成 す る 。 ま た 図 2 に 示 す よ う に 陽 極 電 極 箔 2 、 陰 極 電 極 箔 3 に は 陽 極 引 出 し 用 の リ ー ド 線 4 、 陰 極 引 出 し 用 の リ ー ド 線 5 が そ れ ぞ れ 接 続 さ れ て い る 。
- 10 こ れ ら の リ ー ド 線 4 、 5 は 、 電 極 箔 に 当 接 す る 接 続 部 7 と こ の 接 続 部 7 と 一 体 に 形 成 し た 丸 棒 部 6 、 お よ び 丸 棒 部 6 の 先 端 に 固 着 し た 外 部 接 続 部 8 か ら な る 。 ま た 、 接 続 部 7 お よ び 丸 棒 部 6 は 9 9 % の ア ル ミ ニ ウ ム 、 外 部 接 続 部 8 は 銅 メ ッ キ 鉄 鋼 線 (以 下 C P 線 と い う) か ら な る 。 こ の リ ー ド 線 4 、 5 の 、 少 な く と も 丸 棒 部 6 の 表 面 に は 、 リ ン 酸 ア ン モ ニ ウ ム 水 溶 液 に よ る 化 成 処 理 に よ り 酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム か ら な
- 15 る 陽 極 酸 化 皮 膜 が 形 成 さ れ て い る 。 こ の リ ー ド 線 4 、 5 は 、 接 続 部 7 に お い て そ れ ぞ れ ス テ ッ チ や 超 音 波 溶 接 等 の 手 段 に よ り 両 極 電 極 箔 2 、 3 に 電 気 的 に 接 続 さ れ て い る 。
- 陽 極 電 極 箔 2 は 、 純 度 9 9 . 9 % の ア ル ミ ニ ウ ム 箔 を 酸 性 溶 液 中 で 化 学 的 あ る い は 電 気 化 学 的 に エ ッ チ ン グ し て 拡 面 処 理 し た 後 、 ア ジ ピ ン 酸 ア ン モ ニ ウ ム の 水 溶 液
- 20 中 で 化 成 処 理 を 行 い 、 そ の 表 面 に 陽 極 酸 化 皮 膜 層 を 形 成 し た も の を 用 い る 。
- そ し て 、 電 解 液 を 含 浸 し た コ ン デ ン サ 素 子 1 を 、 有 底 筒 状 の ア ル ミ ニ ウ ム よ り な る 外 装 ケ ー ス 1 0 に 収 納 し 、 外 装 ケ ー ス 1 0 の 開 口 部 に 封 口 体 9 を 装 着 す る と と も に 、 外 装 ケ ー ス 1 0 の 端 部 に 絞 り 加 工 を 施 し て 外 装 ケ ー ス 1 0 を 密 封 す る 。 封 口 体 9 は 、 リ ー ド 線 4 、 5 を そ れ ぞ れ 導 出 す る 貫 通 孔 を 備 え て い る 。
- 25 そ し て 、 セ バ レ ー タ と し て は 、 ポ リ エ チ レ ン テ レ フ タ レ ー ト (P E T) か ら な る セ バ レ ー タ 、 及 び 従 来 か ら 用 い て い る マ ニ ラ 紙 か ら な る セ バ レ ー タ を 用 い た 。

また、電解液Aとして γ -ブチロラクトン（75部）を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム四弗化アルミニウム塩（25部）を溶解したもの、電解液Bとして γ -ブチロラクトン（80部）を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム四弗化アルミニウム（20部）を溶解したものを用いた。なお、従来から用いている電解質を含有する電解液として電解液C、 γ -ブチロラクトン（75部）を溶媒とし、溶質として1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムフタル酸塩を溶解したものを用いた。

以上のように構成した電解コンデンサの定格電圧は、電解液A、Cを用いたものについては16V、電解液Bを用いたものについては100Vである。これらの電解コンデンサの特性を評価した。試験条件は125℃、2000時間負荷、105℃、2000時間無負荷である。その結果を（表1-1）～（表1-4）に示す。

（表1-1）

	電解液	セパレータ	初期特性		125℃-1000時間負荷	
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	Δ Cap (%)	$\tan \delta$
実施例1	A	PET	401	0.022	-7.6	0.030
比較例1	A	マニラ紙	401	0.027	-7.9	0.036
比較例2	C	マニラ紙	406	0.046	-5.8	0.060

(表 1 - 2)

	電解液	セパレータ	初期特性		105 °C-1000 時間無負荷	
			Cap (μ F)	tan δ	Δ Cap (%)	tan δ
実施例 1	A	PET	403	0.022	- 2.8	0.022
比較例 1	A	マニラ紙	400	0.028	- 3.0	0.028
比較例 2	C	マニラ紙	406	0.046	- 4.1	0.046

(表 1 - 3)

	電解液	セパレータ	初期特性		125 °C-1000 時間負荷	
			Cap (μ F)	tan δ	Δ Cap (%)	tan δ
実施例 2	B	PET	22.7	0.010	-2.1	0.015
比較例 3	B	マニラ紙	22.9	0.011	-2.3	0.018

(表 1 - 4)

	電解液	セパレータ	初期特性		125 °C-1000 時間無負荷	
			Cap (μ F)	tan δ	Δ Cap (%)	tan δ
実施例 2	B	PET	22.8	0.010	-1.6	0.010
比較例 3	B	マニラ紙	22.9	0.011	-2.0	0.012

- 5 (表 1 - 1)、(表 1 - 2) から分かるように、実施例 1 の電解コンデンサは比較例 1、2 に比べて、tan δ が低く、125 °C の tan δ の変化が小さく高温寿

命特性が良好である。さらに、(表1-3)、(表1-4)から明らかなように、定格電圧100Vの初期特性、寿命特性も良好であり、従来にない低インピーダンス特性を有する100V級の電解コンデンサを実現している。

次に、実施例1、比較例1の電解コンデンサについて、耐湿特性を評価した。試験条件は、85℃、85%RH、1000時間無負荷である。その結果を(表1-5)に示す。

(表1-5)

	電解液	セパレータ	初期特性		85℃/85%RH1000時間	
			Cap (μ F)	tan δ	Δ Cap (%)	tan δ
実施例1	A	PET	402	0.022	-2.0	0.024
比較例1	A	マニラ紙	401	0.028	-2.3	0.030

(表1-5)から明らかなように、本発明の電解コンデンサは耐湿試験後の静電容量変化、損失角の正接の全ての特性が良好であり、本発明の電解コンデンサにおいては耐湿性が向上していることがわかる。

次いで、本発明の第二の電解コンデンサについて説明する。電解コンデンサの構成は第一の電解コンデンサと同様であり、特性評価内容も同様であるが、セパレータとしてガラス繊維を含む混抄紙及び、従来から用いているマニラ紙からなるセパレータを用いた。その結果を(表2-1)～(表2-4)に示す。

(表 2 - 1)

	電解液	セパレータ	初期特性		125 °C-1000 時間負荷	
			Cap (μ F)	tan δ	Δ Cap (%)	tan δ
実施例 3	A	ガラス繊維	403	0.022	- 7.5	0.030
比較例 4	A	マニラ紙	400	0.027	- 7.8	0.036
比較例 5	C	マニラ紙	405	0.046	- 5.7	0.060

(表 2 - 2)

	電解液	セパレータ	初期特性		105 °C-1000 時間無負荷	
			Cap (μ F)	tan δ	Δ Cap (%)	tan δ
実施例 3	A	ガラス繊維	404	0.022	- 2.9	0.022
比較例 4	A	マニラ紙	401	0.028	- 3.2	0.028
比較例 5	C	マニラ紙	405	0.046	- 4.1	0.046

(表 2 - 3)

	電解液	セパレータ	初期特性		125 °C-1000 時間負荷	
			Cap (μ F)	tan δ	Δ Cap (%)	tan δ
実施例 4	B	ガラス繊維	22.7	0.011	-2.2	0.015
比較例 6	B	マニラ紙	22.8	0.011	-2.5	0.018

(表 2-4)

	電解液	セパレータ	初期特性		105℃-1000 時間無負荷	
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	Δ Cap (%)	$\tan \delta$
実施例 4	B	ガラス繊維	22.7	0.010	-1.7	0.010
比較例 6	B	マニラ紙	22.9	0.011	-2.2	0.012

(表 2-1)、(表 2-2) から分かるように、実施例の電解コンデンサは比較例に比べて、 $\tan \delta$ が低く、125℃の $\tan \delta$ の変化が小さく高温寿命特性が良好である。さらに、(表 2-3)、(表 2-4) から明らかなように、定格電圧 100V の初期特性、寿命特性も良好であり、従来にない低インピーダンス特性を有する 100V 級の電解コンデンサを実現している。

次に、実施例 3、比較例 4 の電解コンデンサについて、耐湿特性を評価した。試験条件は、85℃、85%RH、4000 時間無負荷である。その結果を (表 2-5) に示す。

(表 2-5)

	電解液	セパレータ	初期特性		85℃/85%RH1000時間	
			Cap (μ F)	$\tan \delta$	Δ Cap (%)	$\tan \delta$
実施例 3	A	ガラス繊維	403	0.022	-2.1	0.024
比較例 4	A	マニラ紙	402	0.028	-2.4	0.030

(表 2-5) から明らかなように、本発明の電解コンデンサは耐湿試験後の静電容量変化、損失角の正接の全ての特性が良好であり、本発明の電解コンデンサにお

いては耐湿性が向上していることがわかる。

そして、以上のような第一、第二の電解コンデンサにおいて、陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いた場合、高温寿命特性はさらに向上し、加えてリン化合物を電解液に添加すると高温寿命特性はより向上した。また、封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いた場合、漏液特性が向上した。

産業上の利用可能性

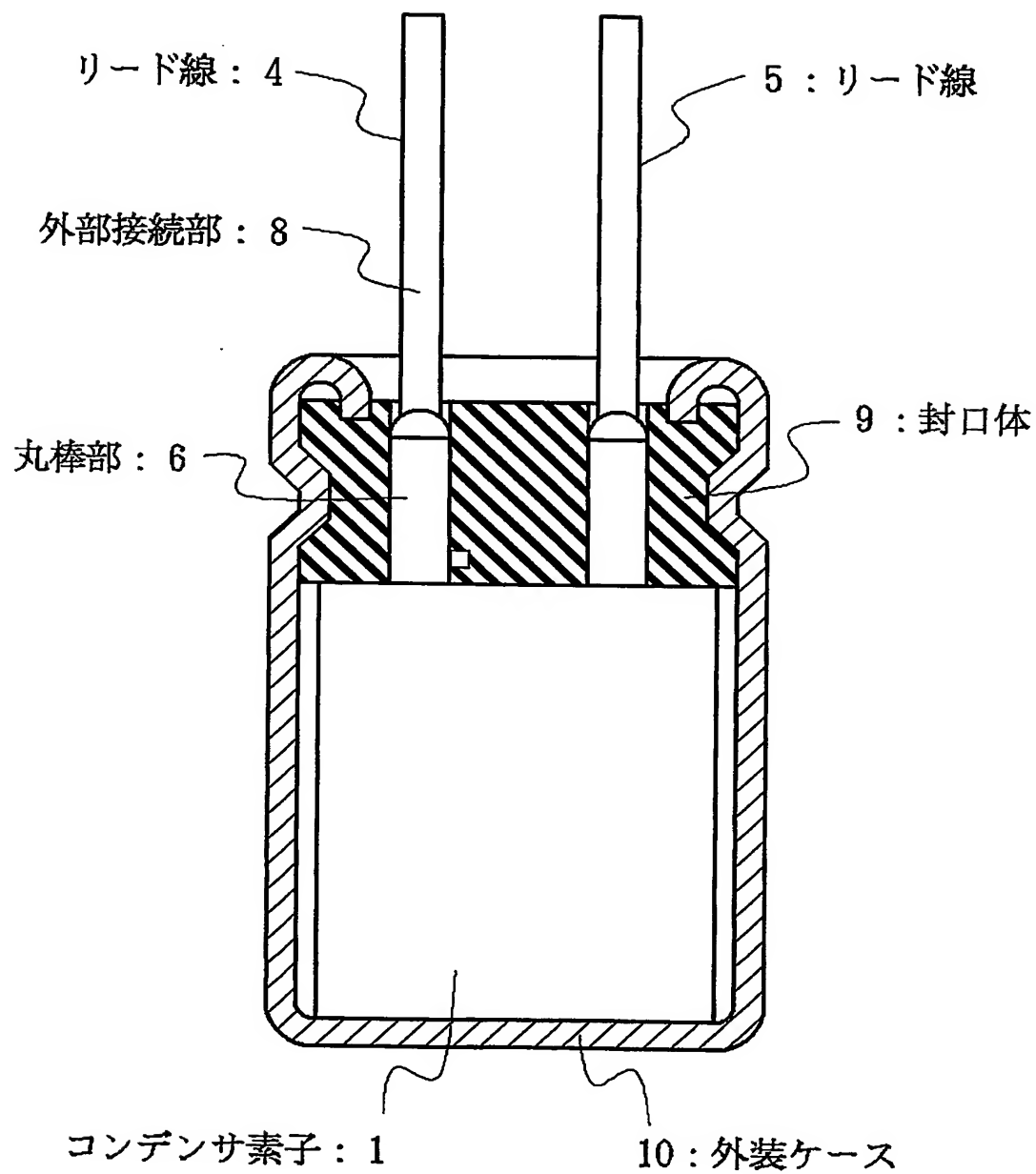
10 この発明によれば、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いるとともに、セパレータとして耐熱性合成樹脂からなるセパレータ、またはガラス繊維を含む混抄紙を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、高温寿命特性、耐湿特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

請求の範囲

1. 陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケー
5 スの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ前記セパレータとして耐熱性合成樹脂からなるセパレータを用いた電解コンデンサ。
2. 陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収納する外装ケースと、この外装ケー
10 スの開口部を封口する封口体を備え、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、かつ前記セパレータとしてガラス繊維を含む混抄紙を用いた電解コンデンサ。
3. 陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いた請求項 1、2 記載の電解コンデンサ。
- 15 4. 封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いた請求項 1、2 記載の電解コンデンサ。

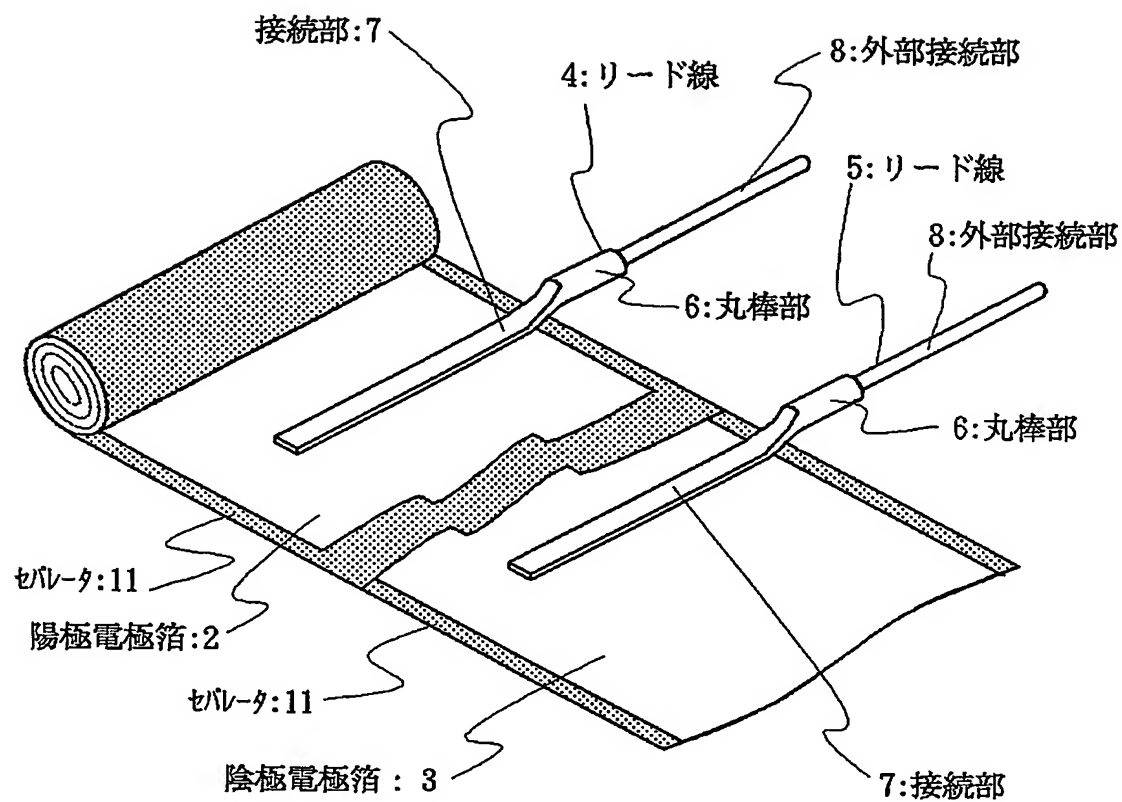
1/2

FIG.1



2/2

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G9/035, 9/02, 9/04, 9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G9/035, 9/02, 9/04, 9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-142346 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claim 1; Par. Nos. [0045], [0038], [0039] & WO 02/101773 A1	1-3
A	JP 8-321442 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 December, 1996 (03.12.96), Full text; all drawings (Family: none)	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 January, 2004 (30.01.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/14217

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/035, 9/02, 9/04, 9/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/035, 9/02, 9/04, 9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-142346 A (三菱化学株式会社) 2003. 5. 16, [請求項1], [0045], [0038], [0039] & WO 02/101773 A1	1-3
A	JP 8-321442 A (松下電器産業株式会社) 1996. 12. 3, 全文, 全図 (ファミリーなし)	4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 01. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大澤 孝次

5R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565